

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 388 659

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 78 11172**

(54) Procédé de préparation de matières composites en mousse.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). B 29 D 9/02.

(22) Date de dépôt ..... 17 avril 1978, à 14 h 6 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 27 avril 1977, n. P 27 21 532.3 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 47 du 24-11-1978.

(71) Déposant : Société dite : BASF AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Office Blétry.

La présente invention se rapporte à un procédé pour préparer des matières composites en mousse.

Les mousses à base de polymères de l'éthylène ont trouvé des applications variées dues à leurs bonnes propriétés d'isolation thermique, leur haute stabilité aux agents chimiques, leur bonne flexibilité et leur faible absorption d'humidité. L'industrie les offre sous forme de plaques, de profilés sans fin et de feuilles. Toutefois, pour de nombreux autres domaines d'application, on exige des propriétés, en particulier des propriétés de surface, qui n'existent pas normalement dans les mousses de polyéthylène.

Il existe donc un besoin en un procédé simple permettant d'ennoblir à volonté les mousses de polyéthylène et, selon l'application prévue, d'améliorer la résistance au choc, la rigidité propre, la résistance à l'abrasion la résistance à l'éraflage, la résistance aux influences climatiques et la résistance à la diffusion des liquides et des gaz ou même plusieurs de ces propriétés à la fois. Et surtout, ce procédé doit permettre un ennoblement de la surface et, selon les exigences particulières, l'obtention de surfaces lisses et brillantes, mates ou portant des empreintes.

Il existe déjà des procédés permettant de répondre à certaines de ces exigences : on associe les mousses avec des feuilles de résines synthétiques spéciales par collage ou par doublage à la flamme. Toutefois, le collage est un procédé très pénible. Le doublage à la flamme ne permet d'utiliser que des feuilles minces et flexibles et non pas des revêtements épais ou rigides. En outre, ce procédé ne permet pas de conférer une structure particulière à la surface.

Le procédé selon l'invention consiste à appliquer en continu sur une feuille continue de mousse de polyéthylène un revêtement de résine synthétique sous forme d'un ruban fusible, et à presser les deux couches l'une contre l'autre. Comparativement au doublage à la flamme, ce procédé a un autre avantage : il n'est nullement nécessaire de partir d'une feuille de résine synthétique formée au préalable : on peut appliquer directement la résine synthétique à l'état fondu. On évite donc ainsi une opération.

Les matières combinées consistent essentiellement en deux couches A et B, la couche A consistant en une feuille continue de mousse et la couche B en une couche de résine synthétique. La feuille de mousse continue A peut, selon les applications prévues, avoir une épaisseur de 1 à 120 mm et de préférence de 2 à 20 mm. De préférence, on utilise des feuilles de mousse de 2 à 5 mm d'épaisseur. La densité apparente de la mousse va de 10 à 200 et plus spécialement de 25 à 100 g/l. La mousse consiste en un polymère de l'éthylène de préférence réticulé. Parmi les polymères de l'éthylène, on citera en particulier les polyéthylenes à haute ou basse densité mais on peut également utiliser des copolymères de l'éthylène avec par exemple du propylène, de l'acétate de vinyle, des esters acryliques ou du butadiène. On peut également utiliser des mélanges de polymères de l'éthylène avec des proportions mineures d'autres résines synthétiques, en particulier des résines synthétiques élastifiantes comme le polybutadiène ou le polyisobutylène. La pièce continue de mousse peut être préparée par exemple par gonflement et, le cas échéant, réticulation, de polymères de l'éthylène qui contiennent des agents gonflants. La réticulation peut être réalisée à l'aide de peroxydes organiques ou sous l'action de radiations à haute énergie. Les feuilles de mousse sont de préférence préparées par extrusion au travers d'une filière à fente large d'une feuille de polyéthylène massive contenant un agent gonflant, par exemple l'azodicarboxamide, qu'on réticule ensuite sous l'action de faisceaux d'électrons jusqu'à une teneur en gel de 20 à 60 % en poids et qu'on fait gonfler en mousse dans un tunnel par apport de chaleur, sous la forme par exemple de radiations infrarouges qui décomposent l'agent gonflant et libèrent un gaz. On peut en principe utiliser également des pièces ou plaques de mousse préparées non pas par extrusion en mousse mais, par exemple, par frittage de particules de mousse. Dans ce cas également, il est recommandé de partir de polymères réticulés de l'éthylène. La pièce continue de mousse peut également être formée par assemblage lâche de plaques ou par découpage.

La couche B consiste en une couche de résine synthétique dont l'épaisseur va de 20 microns à 5 mm, de préférence

de 50 microns à 1 mm. Elle consiste en résine synthétique thermoplastique massive. Les résines synthétiques utilisables sont les résines thermoplastiques connues pour pouvoir être mises à l'état de feuilles. On apprécie plus spécialement les polymères de 5 l'éthylène, c'est-à-dire non seulement l'homopolymère mais également les copolymères mentionnés ci-dessus. Parmi les autres résines synthétiques utilisables, on citera les polymères du styrène comme le polystyrène, les copolymères du styrène et de comonomères usuels comme l'acrylonitrile, les esters acryliques 10 ou l'anhydride maléique, qui peuvent le cas échéant être modifiés par des caoutchoucs à base de polymères du butadiène ou d'esters acryliques; on citera également les homo- et co-polymères, du méthacrylate de méthyle, du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène. On peut encore utiliser des polycondensats et 15 polyadducts thermoplastiques tels que les polyamides, les polyesters linéaires, les polyacétals ou les polycarbonates. Les résines synthétiques peuvent contenir les additifs les plus variés, ce qui permet d'agir à volonté sur les propriétés de la matière composite. On citera par exemple des pigments et des 20 colorants, des matières de charge renforçantes, des agents lubrifiants, des agents antistatiques ou des agents ignifugeants.

Dans certains cas, il est nécessaire d'utiliser un agent d'adhérence pour obtenir une bonne liaison entre la pièce de mousse A et le revêtement de résine synthétique B. La couche 25 d'agent d'adhérence C est avantageusement appliquée par extrusion en commun avec la couche B sur la couche de mousse A. Parmi les agents d'adhérence qui conviennent, on citera par exemple les suivants : lorsque la couche B consiste en polymères du styrène ou du méthacrylate de méthyle : les copolymères séquencés butadiène-styrène, les copolymères éthylène-acétate de vinyle; pour les polyamides : les copolymères éthylène-acide acrylique, et les copolymères de sels de l'acide acrylique; pour le chlorure de polyvinyle : les polyoléfines chlorées et les copolymères éthylène-acétate de vinyle; pour le chlorure de vinylidène: 30 les polymères séquencés styrène-butadiène; pour les polycarbonates : les polyoléfines chlorées et les polyoléfines chlorosulfonées.

La caractéristique essentielle de l'invention réside en ce que le revêtement de résine synthétique B est

appliquée à l'état fondu sur la pièce continue de mousse A. A cet effet, la résine synthétique est d'abord fondue puis refoulée, de préférence au travers d'une filière à fente large. Le ruban fondu est alors amené au contact avec la pièce continue de mousse.

5 La température du ruban fondu, dans la masse, sera de préférence supérieure d'environ 10 à 100°C à la température de ramollissement de la résine synthétique; pour le polyéthylène, la température dans la masse est de préférence d'environ 160 à 250°C.

10 Il peut être avantageux de chauffer la pièce continue de mousse avant de l'amener en contact avec le ruban de résine fondu.

15 Les couches amenées en contact mutuel sont alors associées par pression. La pression peut aller de 0,01 à  $2,0 \text{ N/mm}^2$ , de préférence de 0,05 à  $1,0 \text{ N/mm}^2$ . De préférence, cette pression est exercée à l'aide de cylindres. Les pièces continues passent entre deux cylindres tournant en sens contraire, avec un entrefer inférieur à la somme des épaisseurs de la pièce de mousse et de la couche de résine synthétique. Il s'est avéré avantageux de réchauffer un cylindre au moins et de faire passer les couches.

20 associées et comprimées autour de ce cylindre, sur un trajet périphérique d'environ 180°. Simultanément, la pièce peut être chauffée sur l'autre face, par exemple à l'aide de radiateurs. Le cas échéant, la pièce peut encore être envoyée autour d'un ou plusieurs autres cylindres chauffés. Cette manière d'opérer

25 permet de porter à une température uniforme les deux faces de la matière composite, en supprimant les tensions à l'intérieur des couches. Ce traitement à la chaleur dure de préférence de 0,05 à 20 et plus spécialement de 0,5 à 5 mn. Il permet de parvenir à une matière composite à faible allongement et faible gauchissement. Lors du passage de la matière composite dans la zone de chauffage, sa température peut être abaissée puis relevée une ou plusieurs fois. On peut agir sur l'aspect de surface des feuilles de résine synthétique en faisant varier la température du premier cylindre chauffé avec lequel la couche B vient en contact. Si par exemple, dans le cas de revêtements de polyéthylène on maintient le cylindre à une température inférieure à 90-100°C environ, on obtient une feuille à surface brillante; aux températures supérieures à 90-100°C, la surface devient mate en fonction de la nature de la surface du cylindre. En

30

35

outre, on peut porter des empreintes à la surface de la couche de résine synthétique B en utilisant un cylindre dont la surface est structurée. La compression de la pièce de mousse et du revêtement de résine synthétique peut également être réalisée au moyen de bandes parallèles sans fin qui exercent une pression. On peut aussi préparer des matières composites plus épaisses portant des revêtements rigides.

Les matières composites préparées conformément à l'invention peuvent être utilisées dans des domaines d'application variés, par exemple dans le domaine de l'emballage, dans la construction d'automobiles en tant que pare-soleil, doublage de porte ou de plafonds ; dans le domaine maritime en tant que matière de veste de sauvetage, dans l'industrie des sports et loisirs en tant que tapis de gymnastique et couvertures de camping, dans la construction pour le revêtement de piscines, comme matériau de couverture ou tapis de salle de bain.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf mention contraire.

Exemple 1

La matière première est une pièce continue de mousse de 3 mm d'épaisseur et 100 cm de largeur, densité apparente 30 g/l, en polyéthylène basse pression à environ 40 % de gel. Le polyéthylène qui contient 5 % d'un pigment bleu a été fondu à 180°C dans une extrudeuse et refoulé au travers d'une filière à fente large en bande fondu de 300 microns d'épaisseur et 102 cm de largeur à une température dans la masse de 205°C.

Peu après sa sortie de la filière, la bande fondu a été pressée sur la pièce de mousse A dans l'entrefer inférieur d'une lisseuse à 3 cylindres (dans laquelle le sens de passage est de bas en haut). La pièce de mousse est amenée par le bas, réchauffée au préalable au moyen de rayons infrarouges. Le cylindre médian qui est un cylindre imprimeur du fait que sa surface est structurée, est maintenu à 85°C. La pression est provoquée par le passage dans l'entrefer qui est de 0,8 mm écrasant la pièce de mousse à une épaisseur de 1/6 de l'épaisseur initiale. Elle est de 0,5 N/mm<sup>2</sup>. L'élément composite (couches A et B) fait un passage de 180° sur le cylindre imprimeur et passe ensuite sur le cylindre supérieur chauffé à 80°C,

où il est lui-même chauffé par rayonnement, de sorte que le refroidissement subséquent est uniforme et ne provoque pas de tensions. La pièce est ensuite mise en rouleau. La durée de passage totale sur les cylindres est d'1 mn.

5 L'adhérence entre les feuilles est excellente. La matière composite a une surface structurée brillante. Comparativement à la feuille de mousse non traitée, il y a amélioration de la résistance à l'éraflage, de la résistance à l'abrasion, de la résistance au choc, de la résistance à la traction et de la 10 résistance aux agents chimiques.

En outre, la surface structurée est particulièrement décorative. Par ailleurs, on économise le pigment car seule la couche de couverture est colorée.

Exemple 2

15 On opère comme dans l'exemple 1 mais l'épaisseur de la feuille de polyéthylène est de 100 microns seulement et la pression provoquant l'association est de  $0,45 \text{ N/mm}^2$ . La température du cylindre imprimeur et du radiateur à infrarouge est réglée à  $100^\circ\text{C}$ ; la température des deux autres cylindres et des 20 autres radiateurs est réglée à  $90^\circ\text{C}$ . On obtient également une excellente adhérence mais la surface structurée de la matière est mate.

Exemple 3

25 La matière première est ici encore une feuille de mousse de polyéthylène de 3 mm d'épaisseur et 100 cm de largeur. On fond par ailleurs dans une extrudeuse du chlorure de polyvinyle à  $180^\circ\text{C}$  et on le fait passer dans l'adaptateur spécial d'une filière à fente large. Dans une autre extrudeuse on fond en même temps à  $175^\circ\text{C}$  un polyéthylène chloré et on l'envoie 30 également dans l'adaptateur spécial. Les deux matières passent en couches superposées dans la filière à fente large où elles sont associées sous forme d'une bande fusible à deux couches de 102 cm de largeur, avec une couche supérieure de 250 microns d'épaisseur en chlorure de polyvinyle et une couche inférieure de 50 microns d'épaisseur en polyéthylène chloré. Le polyéthylène 35 chloré constitue l'agent d'adhérence entre la mousse de polyéthylène et la couche de couverture de chlorure de polyvinyle. La bande fusible est associée par pression dans l'entrefer de cylindres avec la couche de mousse de polyéthylène comme décrit

dans l'exemple 1. La pression appliquée est de  $0,55 \text{ N/mm}^2$ , la température du cylindre inférieur est de  $85^\circ\text{C}$ , celle du cylindre imprimeur de  $83^\circ\text{C}$  et celle du cylindre supérieur, y compris le radiateur, de  $90^\circ\text{C}$ . On parvient dans ces conditions à une excellente adhérence dans une pièce à surface structurée.

- REVENDICATIONS -

1. Procédé de préparation de matières composites en mousse consistant en les couches A et B ci-après : A est une pièce continue de mousse de 1 à 120 mm d'épaisseur en un polymère de l'éthylène de densité 10 à 200 g/l, B est un revêtement de 20 microns à 5 mm d'épaisseur consistant en une résine thermoplastique massive, le procédé se caractérisant en ce que l'on applique en continu la couche de résine synthétique B sous forme d'une bande fondue sur la pièce de mousse A et on associe les couches entre elles par application de pression.
- 5 10 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les couches A et B sont associées par l'intermédiaire d'une couche d'agent d'adhérence C extrudée avec la couche B.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les couches sont associées sous l'action de cylindres exerçant une pression de 0,01 à 2 N/mm<sup>2</sup>.
4. Procédé selon la revendication 3, pour la préparation de matières composites en mousse portant des empreintes en surface, le procédé se caractérisant en ce que le cylindre en contact avec la couche B a une surface structurée.

THIS PAGE BLANK (USPTO)